

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/64767 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/10,
18/75, 18/79, 18/78, D06N 3/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01654

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Februar 2001 (15.02.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 09 407.4 28. Februar 2000 (28.02.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROTH, Stefan
[DE/DE]; Heymannstrasse 34, 51373 Leverkusen (DE).
SCHÜTZE, Detlef-Ingo [DE/DE]; Roggendorfstrasse 51,
51061 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYURETHANE COATINGS, BASED ON POLYISOCYANATES CONTAINING URETDIONE AND/OR OXADI-
AZINETRIONE GROUPS

(54) Bezeichnung: POLYURETHAN-BESCHICHTUNGEN AUF BASIS URETDION- UNID/ODER OXADIAZIN-
TRION-GRUPPEN ENTHALTENDER POLYISOCYANATE

(57) Abstract: The invention relates to polyurethane coatings which, following the casting or spread coating process, are applied to
flexible substrates such as fabric or leather, using reactive masses.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyurethan-Beschichtungen, die nach dem Gieß- oder Rakelverfahren auf flexible
Substrate wie Textil oder Leder mittels reaktionsfähiger Massen aufgebracht werden.

WO 01/64767 A1

POLYURETHAN-BESCHICHTUNGEN AUF BASIS URETDION- UND/ODER OXADIAZINTRION-GRUPPEN
ENTHALTENDER POLYISOCYANATE

Die Erfindung betrifft Polyurethan-Beschichtungen, die z.B. nach dem Gieß- oder Rakelverfahren auf flexiblen Substraten wie Textil oder Leder mittels reaktionsfähiger Massen (Reaktivbindemittel) auf Basis von Isocyanat-haltigen Verbindungen und Polyolen hergestellt werden können.

Lösungsmittelfreie bzw. -arme reaktionsfähige Massen auf Basis von NCO-Prepolymeren zur Herstellung von Polyurethanbeschichtungen auf flexiblen Substraten sind bekannt. Beispielsweise wird in der EP-A 0 490 158 ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Beschichtungen beschrieben, das durch eine hohe Reaktivität gekennzeichnet ist. Ein solches Verfahren ist aufgrund seiner hohen Reaktivität nur für Sprüh-Anwendungen geeignet und kann wegen seiner sehr geringen Topfzeit nicht im Gieß- oder Rakelverfahren eingesetzt werden. Dagegen eignen sich Systeme auf Basis von blockierten Polyisocyanaten für solche Beschichtungsverfahren, wie z.B. die Kombination aus blockierten NCO-Prepolymeren und cycloaliphatischen Diaminen. Hierbei wird ein Ketoxim-blockiertes NCO-Prepolymerisat auf Basis von aromatischen Polyisocyanaten mit einem Diamin als Kettenverlängerer gemischt und anschließend durch eine Hitzebehandlung unter Abspaltung des Ketoxims und gegebenenfalls Verdampfen des Lösungsmittels ausgehärtet. Reaktionsfähige Massen dieser Art für die Beschichtung flexibler Substrate werden z.B. in der DE-A 2 902 090 beschrieben. Bei der Härtung der beschriebenen Systeme erfolgt also eine Abspaltung des Ketoxims, die selbst dann eine Abluftbehandlung notwendig macht, wenn die Systeme keine Lösungsmittel enthalten.

Dagegen werden in der EP-A 0 825 209 abspalterfreie Reaktivbindemittel beschrieben, die sich aufgrund ihrer günstigen Reaktionskinetik und der sehr guten mechanischen Film-Eigenschaften hervorragend zur Beschichtung von Textilien und anderen flächigen Substraten eignen. Nachteilig ist dabei, dass die Herstellung von monomerenarmen Reaktivbindemitteln einen erhöhten technischen Aufwand (Monomerenabtrennung durch Dünnschichtdestillation) erfordert.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Polyurethanbeschichtungen zur Verfügung zu stellen, die aus monomerenartigen Reaktivbindemitteln erhältlich sind, welche ohne Monomerenabtrennung herstellbar sind.

5

Überraschenderweise können durch die Kombination von bestimmter Uretidion- oder Oxadiazintriongruppen enthaltender Polyisocyanate-Prepolymere und bestimmter Diol-Kettenverlängerer Beschichtungen mit guten mechanischen Eigenschaften erhalten werden, die die Anforderungen für die Beschichtungen von flexiblen Substraten wie beispielsweise Textil erfüllen und daher diese Aufgabe lösen.

10

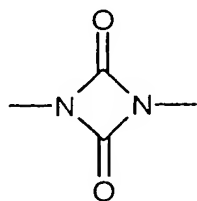
Gegenstand der Erfindung sind daher Polyurethanbeschichtungen, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie durch Umsetzung aliphatischer isocyanathaltige Prepolymere A) mit einer Polyolkomponente B) erhältlich sind, wobei

15

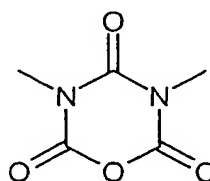
die Prepolymere A)

bezogen auf den Festkörper 1 bis 8 Gew.-% NCO enthalten, einen Gehalt an freiem monomeren Diisocyanat von weniger als 2 % aufweisen und einen Gehalt von 0,1 bis 1,5 mol aliphatisch angebundener Uretidion- (I) und/oder Oxadiazintriongruppen (II) pro 1000 g Prepolymer enthalten

20



I

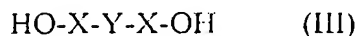


II

25

und die Polyolkomponente B)

aus mindestens 50 Äquivalent-%, bezogen auf die gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, aus Verbindungen der Formel



5 worin

Y Methylen, Ethylen, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, Cyclohexylen-1,4, -1,3, -1,2, Phenylen-1,4, -1,3, -1,2 und

10 X Methylen, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (wobei der Sauerstoff an das Y gebunden ist), Cyclohexylen-1,4, -1,3, -1,2

besteht und

15 wobei das Äquivalentverhältnis der freien NCO-Gruppen aus A zu den NCO-reaktiven Gruppen von B 0,90 bis 1,50 beträgt, gegebenenfalls unter Mitverwendung üblicher Hilfsstoffe und Additive, deren Verwendung zur Beschichtung von flexiblen Substraten wie Textil oder Leder sowie Verfahren zur Beschichtung dieser Substrate, z.B. durch Gießen oder Rakeln und anschließende Hitzebehandlung sowie die
20 beschichteten Substrate selbst.

Im Nachfolgenden werden unter "mittleren Molekulargewichten" jeweils als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewichte verstanden.

25 Bevorzugte NCO-Prepolymere A) besitzen mittlere Molekulargewichte von 1200 bis 10 000, vorzugsweise von 1500 bis 8 000. Der freie NCO-Gehalt liegt vorzugsweise zwischen 1,5 und 7 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2,0 und 5,0 %. Der Gehalt an monomerem Diisocyanat (Diisocyanate, die keine weiteren Heteroatome aufweisen) liegt vorzugsweise unter 0,5 %. Bevorzugte NCO-Prepolymere A) weisen eine mittlere
30 NCO-Funktionalität von 2,0 bis 3,0, bevorzugt 2,1 bis 2,8 auf.

Die NCO-Prepolymeren A) können durch Umsetzung von Uretdion- und/oder Oxadiazintrion-Gruppen enthaltenden organischen Polyisocyanaten a) und gegebenenfalls weiteren Polyisocyanaten b) mit gegenüber NCO reaktiven Verbindungen c) hergestellt werden.

5

Bei den technisch verfügbaren aliphatischen Uretdion-Gruppen enthaltenden Polyisocyanaten a) handelt es sich üblicherweise um Gemische, die sowohl Isocyanurat-, Iminooxadiazindion-, Allophanat oder Biuretstrukturen enthalten können. Ein Beispiel für ein solches Produkt ist Desmodur® N 3400 (Bayer AG, DE), ein Polyisocyanat auf Basis Hexamethylen-diisocyanat, das neben Uretdiongruppen vor allem Isocyanuratgruppen enthält und somit eine mittlere NCO-Funktionalität von ca. 2,5 aufweist. Vorzugsweise werden Uretdiongruppen enthaltende Polyisocyanate auf Basis Hexamethylen-diisocyanat eingesetzt.

10

15

Oxadiazintrion-Gruppen enthaltende Polyisocyanate sind beispielweise in der DE-A 1 670 666 und EP-A 0 081 712 beschrieben. Bevorzugt ist 3,5-Bis-[6-isocyanatohexyl]-1,3,5-oxadiazin-2,4,6-trion, das durch Addition von einem Mol Kohlendioxid und 2 Mol Hexamethylen-diisocyanat gebildet wird und gemäß DE-A 1 670 666 hergestellt werden kann.

20

Vorzugsweise werden Uretdion-Gruppen enthaltende Polyisocyanate und Oxadiazintrion-Gruppen enthaltende Polyisocyanate in Mischung eingesetzt, wobei das Molverhältnis Oxadiazintrion-Gruppen zu Uretdion-Gruppen vorzugsweise 1,0 bis 5,0, besonders bevorzugt 2,0 bis 4,0 beträgt.

25

Als weitere organische Polyisocyanate b) kommen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Polyisocyanate in Betracht. Geeignete Polyisocyanate b) sind beispielsweise Verbindungen der Formel $Q(NCO)_n$ mit einem mittleren Molekulargewicht unter 800, worin n eine Zahl von 2 bis 4 und Q einen aliphatischen C_4 - C_{12} -Kohlenwasserstoffrest oder einen cycloaliphatischen C_6 - C_{15} -Kohlenwasserstoffrest bedeuten, beispielsweise Diisocyanate aus der Reihe 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 3-Iso-

30

5 cyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondiisocyanat = IPDI),
Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2-Methyl-pentamethylen-
diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (THDI), Dodecamethylendiiso-
cyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-3,3'-dimethyl-dicyclohexylme-
10 than, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylpropan-(2,2), 3-Isocyanatomethyl-1-methyl-1-iso-
cyanatocyclohexan (IMCI), 1,3-Diisooctylcyanato-4-methyl-cyclohexan, 1,3-Diiso-
cyanato-2-methyl-cyclohexan und $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-m- oder -p-xylylen-diiso-
cyanat (TMXDI) sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische. Des weiteren
15 können Polyisocyanate, wie sie z.B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-
Weyl), Bd. 14/2, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1963, Seiten 61 bis 70 und in Liebigs
Annalen der Chemie 562, Seiten 75 bis 136 beschrieben sind, mitverwendet werden.
Auch aromatische Polyisocyanate wie 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, deren
technische Gemische, oder 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanate können mitver-
20 wendet werden, sind aber weniger bevorzugt. Besonders bevorzugt ist jedoch die Ver-
wendung von aliphatischen Diisocyanaten und ganz besonders bevorzugt ist die Ver-
wendung von 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat (Isophorondi-
isocyanat = IPDI).

20 Bevorzugte NCO-reaktive Verbindungen c) sind vor allem Polyole. Als Polyole
können höhermolekulare und in untergeordneter Menge auch niedermolekulare Hy-
droxylverbindungen eingesetzt werden.

25 Höhermolekulare Hydroxylverbindungen umfassen die in der Polyurethan-Chemie
üblichen Hydroxypolyester, Hydroxypolyether, Hydroxypolythioether, Hydroxypoly-
acetale, Hydroxypolycarbonate, Dimerfettalkohole und/oder Esteramide, jeweils mit
mittleren Molekulargewichten von 400 bis 8 000, bevorzugt solche mit mittleren
Molekulargewichten von 500 bis 6 500. Es werden vorzugsweise nur Diole eingesetzt,
da die Verzweigung üblicherweise über die Polyisocyanatkomponente a) oder b)
eingebracht wird.

30

Als niedermolekulare Polyhydroxylverbindungen können in der Polyurethan-Chemie übliche Polyole, mit Molekulargewichten von 62 bis 399, wie Ethylenglykol, Trichylenglykol, Tetraethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4- und -1,3, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Bis(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan oder 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6-Butantriol-1,2,4, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglykosid und 4,3,6-Dianhydrohexite
10 verwendet werden.

Als Polycetherpolyole geeignet sind die in Polyurethan-Chemie üblichen Polyether, wie z.B. die unter Verwendung von zwei- bis sechswertigen Startermolekülen wie Wasser oder den oben genannten Polyolen oder 1- bis 4-NH-Bindungen aufweisenden Aminen
15 hergestellten Additions- bzw. Mischadditionsverbindungen des Tetrahydrofurans, Styroloxids, Ethylenoxids, Propylenoxids, der Butylenoxide oder des Epichlorhydrins, insbesondere des Ethylenoxids und/oder des Propylenoxids.

Als Polyesterpolyole geeignet sind z.B. Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, vorzugsweise zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrbasischen, vorzugsweise zweibasischen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls z.B. durch Halogenatome substituiert und/oder ungesättigt sein. Beispiele hierfür sind:

Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Bernsteinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthal-

30

säureanhydrid, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Fumarsäure, dimere und trimere Fettsäuren wie Ölsäure, gegebenenfalls in Mischung mit monomeren Fettsäuren, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäure-bis-glykolester.

5 Als mehrwertige Alkohole kommen die oben genannten Polyole in Frage.

Die in Frage kommenden Polycarbonatpolyole sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, z.B. Diphenylcarbonat oder Phosgen, mit Diolen erhältlich. Als derartige Dirole kommen z.B. Ethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, -Butandiol-1,4- und -1,3, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Bis(hydroxymethyl)tricyclo-
10 [5.2.1.0^{2,6}]decan oder 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A und Tetrabrombisphenol A oder Mischungen der genannten Dirole in Frage. Vorzugweise erhält die Diolkomponente 40 bis 100 Gew.-% Hexandiol, vorzugsweise Hexandiol-1,6, und/oder Hexandiol-Derivate, vorzugsweise solche, die neben endständigen OH-Gruppen Ether- oder Estergruppen aufweisen, z.B. Produkte, die durch Umsetzung von 1 Mol Hexandiol mit mindestens 1 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol Caprolacton gemäß DE-A 1 770 245, oder durch Veretherung von
15 Hexandiol mit sich selbst zum di- oder Trihexylenglykol erhalten wurden. Die Herstellung solcher Derivate ist z.B. aus DE-A 1 570 540 bekannt. Auch die in der DE-A 3 717 060 beschriebenen Polyether-Polycarbonatdirole können eingesetzt werden.

Die Hydroxypolycarbonate sollen im Wesentlichen linear sein. Sie können aber auch
25 gegebenenfalls durch den Einbau polyfunktioneller Komponenten, insbesondere niedermolekularer Polyole, leicht verzweigt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Glycerin, Butantriol-1,2,4, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, Sorbit, Methylglykosid und 4,3,6-Dianhydrohexite.

30 Ganz besonders bevorzugt sind im Durchschnitt 2 bis 3 Hydroxylgruppen aufweisende Propylenoxidpolyether, die bis zu maximal 50 Gew.-% eingebaute Polyethylenoxid-

Einheiten enthalten mit mittleren Molekulargewichten zwischen 200 und 9 000, und/oder difunktionelle Tetrahydrofuran-Polyether mit mittleren Molekulargewichten zwischen 200 und 4 000 und/oder Polypropylenoxydpolyether mit einem Gesamt-Unsättigungsgrad von maximal 0,04 mÄq/g und einem mittleren, aus OH-Gehalt und Funktionalität berechneten Molekulargewicht von 2 000 bis 12 000 eingesetzt.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugt einsetzbaren Polyetherpolyole mit niedrigem Unsättigungsgrad sind prinzipiell bekannt und werden beispielhaft in der DE-A 1 984 817 (PCT/99/07883) und den darin zitierten Veröffentlichungen beschrieben. Schlüssel zur Herstellung derartiger Polyetherpolyole mit niedrigem Unsättigungsgrad ist die Katalyse mit Metallcyaniden.

Die Herstellung der Komponente A) erfolgt vorzugsweise durch Umsetzung des Uretidion- und/oder Oxadiazintrion-haltigen Polyisocyanats a) mit den genannten Polyhydroxylverbindungen c) bei ca. 40 bis 100°C, wobei ein NCO/OH-Verhältnis von 1,5:1 bis 5:1, vorzugsweise 1,7:1 bis 4:1, eingestellt wird.

Falls weitere Polyisocyanate b) eingesetzt werden, können diese, wenn es sich um difunktionelle Typen handelt, zur Vorverlängerung der Polyhydroxylverbindungen c) eingesetzt werden. Höherfunktionelle Typen werden vorzugsweise in Mischung mit a) eingesetzt oder nachträglich zugegeben. Die Komponente A) kann zwecks Einstellung der optimalen Verarbeitungviskosität von 20 000 bis 40 000 mPas bei 20°C mit bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis 20 Gew.-%, bezogen auf das NCO-Prepolymerisat, an organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Methoxypropylacetat oder Butylacetat gemischt werden.

Die Komponente B) besteht vorzugsweise zu mehr als 80 Äquivalent-%, besonders bevorzugt zu 100 Äquivalent-%, bezogen auf die gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, aus Verbindungen der Formel III. Bevorzugte Verbindungen III sind Verbindungen, die sich auch in Prepolymer A unter 50°C nicht lösen. Besonders bevorzugte Verbindungen III umfassen beispielsweise 1,2-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol, 1-3-Bis(2-

hydroxyethoxy)benzol, Bis-1,4-(hydroxymethyl)benzol, trans-1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan, 1,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)ethan, Bis(4-hydroxycyclohexyl)methan, 2-Butin-1,4-diol. Die besonders bevorzugte Verbindung III ist 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)-benzol.

5

Die Komponente B) kann als solche zur Herstellung der Reaktivbindemittel direkt mit dem Prepolymer gemischt werden. Es hat sich aber zwecks besserer Dosierbarkeit als günstig erwiesen, die normalerweise festen Verbindungen III in einer flüssigen Komponente anzurühren. Solche Mischungen bestehen dann vorzugsweise aus 20 bis 90, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% Verbindungen III und 10 bis 80, besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% flüssige Komponente sowie 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe wie Dispergiermittel, Antiabsetzmittel, Katalysatoren usw. Die flüssige Komponente kann eines der oben beschriebenen höhermolekularen Polyole und/oder ein nicht mit Isocyanaten reagierender Weichmacher und/oder ein beliebiges Lösungsmittel sein. Beispiele für geeignete Solventien sind die üblichen Lacklösemittel: Ester wie Butylacetat, Etherester wie Methoxypropylacetat, Ketone wie Aceton und 2-Butanon, Aromaten wie Xylol, Toluol oder technische Aromaten- oder Aliphatangemische oder auch dipolare Solventien wie beispielsweise N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid oder Mischungen verschiedener Lösungsmittel.

20

Als flüssige Komponente sind Lösungsmittel bevorzugt. Besonders bevorzugt sind toxikologisch weniger kritische aliphatische Ester oder Etherester wie beispielsweise Methoxypropylacetat oder Butylacetat.

25

Um eine gute Oberflächenstruktur des Films zu gewährleisten, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dass die feste Verbindung III in feiner Verteilung vorliegt. Die bevorzugte Größenverteilung der Teilchen liegt bei $d_{90} = 1$ bis $80 \mu\text{m}$ und $d_{99} = 5$ bis $120 \mu\text{m}$, bevorzugt $d_{90} = 3$ bis $40 \mu\text{m}$ und $d_{99} = 5$ bis $60 \mu\text{m}$. Die Verbindung III wird dann üblicherweise mit einem Dissolver in die flüssige Komponente eingearbeitet. Es ist aber auch möglich, eine übersättigte Lösung der Verbindung III durch Rekristalli-

30

sieren in die gewünschte Dispersion zu überführen oder die Verbindung III aus der Schmelze zu dispergieren. Eine Herstellung in den in der Lackindustrie üblichen Perlmühlen ist ebenfalls möglich.

- 5 Die rheologischen Eigenschaften und das Absetzverhalten kann durch spezielle Additive wie hydrierte Ricinusöle, Polyhamstoffderivate oder spezielle Kieselsäuren günstig beeinflusst werden (siehe J. Beilman, "Lackadditive", Wiley-VCH-Verlag GmbH, 1998). Als Dispergiermittel sind insbesondere polymere Additive geeignet. Sie bestehen vorzugsweise aus chemisch unterschiedlichen Segmenten, die je nach
- 10 Struktur entweder mit der Oberfläche der zu dispergierenden Teilchen in Wechselwirkung treten oder aber als solvatisierte Ketten zu deren sterischer Stabilisierung beitragen. Als Beispiele der funktionellen Gruppen, die mit den Pigment- oder Füllstoffteilchen oder aber mit der kristallinen Verbindung III in der erfindungsgemäßen Vernetzerkomponente B in Wechselwirkung treten können, sind Carbonyl-, Amino-,
- 15 Sulfat- oder Phosphatgruppen zu nennen. Beispiele für Polymersegmente, die zur Stabilisierung der Teilchen beitragen, sind Polyether, Polyester oder Polyacrylate.

- Die erfindungsgemäße Einsatzmenge der Katalysatoren, die als Bestandteil der Komponente B oder als Katalysatorlösung in einem beliebigen Lösungsmittel eingesetzt
- 20 werden kann beträgt 0,001 bis 2, bevorzugt 0,005 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A + Komponente B. Ganz besonders geeignet im Sinne der Erfindung sind Dioctylzinn-IV-bis(2-ethylhexylmercaptoacetat), Dibutylzinn-IV-bis(2-ethylhexylmercaptoacetat) und Dimethylzinn-IV-bis(2-ethylhexylmercaptoacetat) sowie latente Katalysatoren aus Zinn- oder Wismutverbindungen und
- 25 Mercaptoverbindungen, wie sie z.B. in der US-A 4 788 083 beschrieben sind.

- Die Vermischung des NCO-Prepolymerisats A mit der Kettenverlängererkomponente B erfolgt im allgemeinen etwa im Verhältnis der Äquivalentgewichte dieser Komponenten, obwohl für einige Anwendungszwecke auch eine Untervernetzung zweckmäßig
- 30 ist, so dass das Äquivalentverhältnis von NCO zu OH erfindungsgemäß im Allgemeinen 0,90 bis 1,50, bevorzugt 1,0 bis 1,3 beträgt.

Zur Herstellung der gebrauchtsfertigen Reaktivmassen können Zuschläge wie z.B. Pigmente, UV-Stabilisatoren, Verlaufmittel, Antioxidantien, Füllstoffe oder Treibmittel beigemischt werden.

5

Es können Lackhilfsmittel eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in J. Beilman, "Lackadditive", Wiley-VCH-Verlag GmbH, 1998 beschrieben sind. Insbesondere sind Verlauf und Dispergiermittel sowie rheologische Additive für die Herstellung der erfindungsgemäßen Massen geeignet. So können beispielsweise Additive auf Silicon-
10 basis zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften eingesetzt werden. Zur Verbesserung des Verlaufs eignen sich besonders Additive auf Basis von Polyacrylaten. Die rheologischen Eigenschaften der Massen und das Absetzverhalten füllstoff- und pigmenthaltiger Massen kann durch spezielle Additive wie hydrierte Ricinusöle, Polyharnstoffderivate oder spezielle Kieselsäuren günstig beeinflußt werden.

15

Lackadditive, die den erfindungsgemäßen Massen beigelegt werden können, können in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, eingesetzt werden.

20

Weiterhin können den erfindungsgemäßen Massen flammhemmende Zusätze beigemischt werden. Darunter sind feste oder flüssige Stoffe zu verstehen, deren Zusatz eine Verbesserung des Brandverhaltens des ausgehärteten Polymerfilms bewirkt. Diese Mittel sind z.B. in Journal of Coated Fabrics 1996, Vol. 25, 224 ff beschrieben. Besonders geeignet für die Anwendung in den erfindungsgemäßen Massen sind
25 halogen- und antimonfreie Flammenschutzmittel wie Phosphor- oder Borsäurederivate, Calciumcarbonat, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid oder Melamin und Melaminderivate. Besonders bevorzugt ist Melamin und seine Derivate wie beispielsweise Melaminborat oder Melaminisocyanurat. Die Flammenschutzmittel können den erfindungsgemäßen Massen zu 2 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 35 Gew.-%, bezogen
30 auf die Summe der Komponente A + B, zugegeben werden.

Die erfindungsgemäßen reaktionsfähigen Massen werden vorzugsweise durch Rakeln (Streichen) nach dem Direkt- oder Umkehrbeschichtungsverfahren verarbeitet.

Die Aushärtungszeit der erfindungsgemäßen Massen beträgt 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 12 Minuten. Die kurze Aushärtungszeit ermöglicht es, mit hoher Geschwindigkeit zu beschichten. Natürlich ist es möglich, durch einen jeweiligen spezifischen chemischen Aufbau des NCO-Prepolymerisates Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften, wie z.B. eine Haft-, Schaum-, Zwischen- oder Deckschicht, zu erzeugen.

Die Herstellung z.B. einer Umkehrbeschichtung kann beispielsweise folgendermaßen erfolgen: Man trägt zuerst auf einen geeigneten Zwischenträger, z.B. ein Trennpapier, die Reaktivmasse für den Deckstrich in einer Menge von ca. 30 bis 100 g/m² auf, härtet im Trockenkanal aus, bringt auf den trockenen Deckstrich die Reaktivmasse für den Haftstrich ebenfalls in einer Menge von ca. 30 bis 100 g/m², kaschiert das Substrat hinzu, härtet die Beschichtung in einem weiteren Trockenkanal bei ca. 120 bis 190°C, vorzugsweise 140 bis 170°C, aus und zieht das beschichtete Substrat vom Trennträger ab. Selbstverständlich ist es auch möglich, nur den Deck-, Zwischen- oder Haftstrich nach diesem Beschichtungsverfahren zu erzeugen und für den anderen Strich andere Beschichtungssysteme des Standes der Technik einzusetzen.

Wie schon erwähnt, können die Reaktivmassen aber auch im Direktstreichverfahren unmittelbar auf das textile Substrat aufgebracht werden. Hierbei ist der abspalterfreie und lösungsmittelarme Charakter der erfindungsgemäßen Reaktivmassen von großem Vorteil bei der Herstellung von dicken Planenbeschichtungen. Mit Auftragsmengen von 100 bis 200 g/m² können auf diese Weise ca. 0,4 mm dicke, technische Beschichtungen in nur einem Arbeitsgang erstellt werden.

Sollen mit den erfindungsgemäßen Reaktivmassen Schaumschichten hergestellt werden, dann setzt man ihnen Treibmittel sowie zweckmäßigerweise auch Schaumstabilisatoren zu. Geeignete Zusätze werden z.B. in der DE-A 1 794 006 sowie in der US-A 3 262 805 beschrieben.

Beispiele

Prepolymer A1

- 5 2000 g (2 Äquiv) Polytetrahydrofuran mit einem mittleren Molekulargewicht von 2000 (Terathane[®] 2000, DuPont) wird zunächst bei 100°C mit 111 g (1 Äquiv) Isophorondiisocyanat bis zum Verschwinden der Isocyanatbande im IR-Spektrum umgesetzt. Anschließend werden 671 g Methoxypropylacetat zugesetzt und auf 40°C abgekühlt.
- 10 Man gibt in einem Guß 193 g (1 Äquiv) Desmodur[®] N 3400 (Bayer AG, DE) und 380 g (2 Äquiv) 3,5-Bis-[6-isocyanatohexyl]-1,3,5-oxadiazin-2,4,6-trion (hergestellt nach DE-A 1 670 666) zu und erhitzt auf 75°C bis ein NCO-Gehalt von 2,4 % erreicht ist. Das Prepolymer hat einen Festkörpergehalt von 80 % eine Viskosität von 35 000 mPas bei 23°C und ein Isocyanat-Äquivalentgewicht von 1 750 g.

15

Prepolymer A2

- 2 000 g (2 Äquiv) Desmophen[®] C200 (lineares Polyestercarbonatdiol mit mittlerem Molgewicht 2 000; Bayer AG, DE) wird zunächst bei 100°C mit 111 g (1 Äquiv)
- 20 Isophorondiisocyanat und 150 g Methoxypropylacetat bis zum Verschwinden der Isocyanatbande im IR-Spektrum umgesetzt. Anschließend werden weitere 571 g Methoxypropylacetat zugesetzt und auf 40°C abgekühlt. Man gibt in einem Guß 772 g (4 Äquiv) Desmodur[®] N 3400 (Bayer AG, DE) zu und erhitzt auf 75°C bis ein NCO-Gehalt von 3,1 % erreicht ist. Das Prepolymer hat einen Festkörpergehalt von 80 %
- 25 und ein Isocyanat-Äquivalentgewicht von 1 355 g.

Prepolymer A3

- 2 000 g (2 Äquiv) Polytetrahydrofuran mit einem mittleren Molekulargewicht von
- 30 2 000 (Terathane[®] 2000, DuPont) wird zunächst bei 100°C mit 111 g (1 Äquiv) Isophorondiisocyanat bis zum Verschwinden der Isocyanatbande im IR-Spektrum

umgesetzt. Anschließend werden 683 g Methoxypropylacetat zugesetzt und auf 40°C abgekühlt. Man gibt in einem Guß 579 g (3 Äquiv) Desmodur[®] N 3400 (Bayer AG, DE) zu und erhitzt auf 75°C bis ein NCO-Gehalt von 2,4 % erreicht ist. Das Prepolymer hat einen Festkörpergehalt von 80 % und ein Isocyanat-Äquivalentgewicht von 1 750 g.

Komponente B

40 g 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)benzol mit einer Teilchengrößenverteilung d90 von 15 µm und d99 von 31 µm werden in einem Dissolver bei maximal 30°C in eine Lösung von 0,4 g Dibutylzinndilaurat und 0,4 g Thioglykolsäure-2-ethylhexylester in 60 g Methoxypropylacetat eingetragen. Die erhaltene Dispersion hat einen OH-Gehalt von 6,9 % und somit ein Äquivalentgewicht von 248 g.

Beispiel 1

100 g des Prepolymerisats A1 werden mit 14,2 g der Komponente B, 1 g des Verlaufsmittels Levacast[®] Fluid SN (Bayer AG, DE) sowie 0,5 g Irganox[®] 1010 (Ciba Specialties) vermischt. Die Mischung hat eine Anfangsviskosität von etwa 29000 mPas, gemessen bei 23°C. Nach dem Auftrag auf ein Trennpapier in einer Schichtdicke von ca. 100 µm wird die Mischung durch stufenweise Hitzebehandlung (3 Min. 120°C und 3 Min 150°C) ausgehärtet. Man erhält einen elastischen, homogenen Film mit folgenden mechanischen Eigenschaften:

Modul (100 %)	3,3 MPa
Zugefestigkeit	10,9 MPa
Bruchdehnung	470 %
Essigesterquellung	187 %
Schmelzbereich	222–226°C

Beispiel 2

100 g des Prepolymerisats A2 werden mit 18,3 g der Komponente B, 1 g des Verlaufsmittels Levacast® Fluid SN (Bayer AG, DE) sowie 0,5 g Irganox® 1010 (Ciba Specialties) vermischt. Die Mischung hat eine Anfangsviskosität von etwa
 5 40 000 mPas, gemessen bei 23°C. Nach dem Auftrag auf ein Trennpapier in einer Schichtdicke von ca. 100 µm wird die Mischung durch stufenweise Hitzebehandlung (3 Min. 120°C und 3 Min 150°C) ausgehärtet. Man erhält einen elastischen, homogenen Film mit folgenden mechanischen Eigenschaften:

10	Modul (100 %)	4,7 MPa
	Zugefestigkeit	5,8 MPa
	Bruchdehnung	180 %
	Essigesterquellung	140 %
	Schmelzbereich	214°C

15

Beispiel 3

100 g des Prepolymerisats A1 werden mit 14,2 g der Komponente B, 1 g des Verlaufsmittels Levacast® Fluid SN (Bayer AG, DE) sowie 0,5 g Irganox® 1010 (Ciba Specialties) vermischt. Die Mischung hat eine Anfangsviskosität von etwa
 20 45 000 mPas, gemessen bei 23°C. Nach dem Auftrag auf ein Trennpapier in einer Schichtdicke von ca. 100 µm wird die Mischung durch stufenweise Hitzebehandlung (3 Min. 120°C und 3 Min. 150°C) ausgehärtet. Man erhält einen elastischen, homogenen Film mit folgenden mechanischen Eigenschaften:

25

	Modul (100 %)	3,3 MPa
	Zugefestigkeit	4,6 MPa
	Bruchdehnung	210 %
	Essigesterquellung	140 %
30	Schmelzbereich	220°C

Patentansprüche

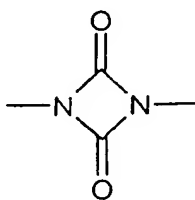
1. Polyurethanbeschichtungen erhältlich durch Umsetzung aliphatischer isocyanathaltige Prepolymere A) mit einer Polyolkomponente B), wobei

5

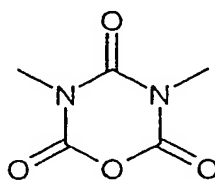
die Prepolymere A)

10

bezogen auf den Festkörper 1-8 Gew.-% NCO enthalten, einen Gehalt an freiem monomeren Diisocyanat von weniger als 2 % aufweisen und einen Gehalt von 0,1 bis 1,5 mol aliphatisch angebundener Uretdion- (I) und/oder Oxadiazintriongruppen (II) pro 1000 g Prepolymer enthalten



I



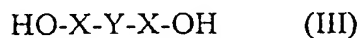
II

15

und die Polyolkomponente B)

aus mindestens 50 Äquivalent-%, bezogen auf die gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, aus Verbindungen der Formel

20



worin

Y Methylen, Ethylen, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, Cyclohexylen, -1,4, -1,3, -1,2, Phenylen-1,4, -1,3, -1,2 und

25

X Methylen, $-OCH_2CH_2-$ (wobei der Sauerstoff an das Y gebunden ist),
Cyclohexylen-1,4, -1,3, -1,2

besteht und

5

wobei das Äquivalentverhältnis der freien NCO-Gruppen aus A zu den NCO-reaktiven Gruppen von B 0,90 bis 1,50 beträgt.

- 10 2. Polyurethanbeschichtungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolkomponente aus mindestens 80 Äquivalent-%, bezogen auf die gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, aus 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)benzol besteht.
- 15 3. Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Prepolymer A) einem Gehalt an monomerem Diisocyanat von unter 0,5 Gew.-% aufweist.
- 20 4. Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass auf Hexamethyldiisocyanat basierende Uretidion-Gruppen und Oxadiazintrion-Gruppen enthaltende Polyisocyanate eingesetzt werden, wobei das Molverhältnis Oxadiazintrion-Gruppen zu Uretidion-Gruppen 2,0 bis 4,0 beträgt.
- 25 5. Verwendung der Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 zur Beschichtung von Textil.
6. Mit den Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 beschichtetes Textil.
- 30 7. Verfahren zur Beschichtung von Textil oder Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Rakeln eine Mischung der Einsatzstoffe zur Herstellung der

Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 auf Textil oder Leder aufbringt und dort abreagieren lässt.

5 8. Verfahren zur Beschichtung von Textil oder Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Gießen eine Mischung der Einsatzstoffe zur Herstellung der Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 auf Textil oder Leder aufbringt und dort abreagieren lässt.

10 9. Mit den Polyurethanbeschichtungen gemäß Ansprüchen 1 bis 4 beschichtetes Leder.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/01654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 C08G18/75 C08G18/79 C08G18/78 D06N3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G D06N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 825 209 A (BAYER AG) 25 February 1998 (1998-02-25) cited in the application column 3, line 5 -column 3, line 46 column 8, line 33 -column 8, line 47 claims 1-3,7,11 ---	1-9
Y	EP 0 789 017 A (BAYER AG) 13 August 1997 (1997-08-13) page 2, line 26 -page 2, line 37 page 4, line 37 -page 4, line 41 claims 1,6,8 --- -/--	1-9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 2001

Date of mailing of the international search report

19/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heidenhain, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/01654

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LAAS H J ET AL: "ZUR SYNTHESE ALIPHATISCHER POLYISOCYANATE-LACKPOLYISOCYANATE MIT BIURET-, ISOCYANURAT- ODER URETDIONSTRUKTUR THE SYNTHESIS OF ALIPHATIC POLYISOCYANATES CONTAINING BIURET, ISOCYANURATE OR URETDIONE BACKBONES FOR USE IN COATINGS" JOURNAL FUR PRAKTISCHE CHEMIE, CHEMIKER ZEITUNG, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, vol. 336, no. 3, 1994, pages 185-200, XP000441642 ISSN: 1436-9966 page 196 -page 198 -----	1-9
A	US 4 474 934 A (TANAKA MICHIO ET AL) 2 October 1984 (1984-10-02) claims 1,2 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01654

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0825209	A	25-02-1998	DE 19632925 A	19-02-1998
			CA 2212900 A	16-02-1998
			JP 10087772 A	07-04-1998
EP 0789017	A	13-08-1997	DE 19603245 A	31-07-1997
			CA 2196027 A	31-07-1997
			JP 9208563 A	12-08-1997
			US 5750629 A	12-05-1998
US 4474934	A	02-10-1984	JP 58096658 A	08-06-1983
			CA 1192699 A	27-08-1985
			DE 3271689 D	17-07-1986
			EP 0081713 A	22-06-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01654

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/10 C08G18/75 C08G18/79 C08G18/78 D06N3/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G D06N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 825 209 A (BAYER AG) 25. Februar 1998 (1998-02-25) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 5 -Spalte 3, Zeile 46 Spalte 8, Zeile 33 -Spalte 8, Zeile 47 Ansprüche 1-3,7,11 ---	1-9
Y	EP 0 789 017 A (BAYER AG) 13. August 1997 (1997-08-13) Seite 2, Zeile 26 -Seite 2, Zeile 37 Seite 4, Zeile 37 -Seite 4, Zeile 41 Ansprüche 1,6,8 --- -/-	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

g Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juli 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/07/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heidenhain, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
A	LAAS H J ET AL: "ZUR SYNTHESE ALIPHATISCHER POLYISOCYANATE-LACKPOLYISOCYANATE MIT BIURET-, ISOCYANURAT- ODER URETDIONSTRUKTUR THE SYNTHESIS OF ALIPHATIC POLYISOCYANATES CONTAINING BIURET, ISOCYANURATE OR URETDIONE BACKBONES FOR USE IN COATINGS" JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE, CHEMIKER ZEITUNG, DE, WILEY VCH, WEINHEIM, Bd. 336, Nr. 3. 1994, Seiten 185-200, XP000441642 ISSN: 1436-9966 Seite 196 -Seite 198 ---	1-9
A	US 4 474 934 A (TANAKA MICHIO ET AL) 2. Oktober 1984 (1984-10-02) Ansprüche 1,2 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01654

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0825209	A	25-02-1998	DE	19632925 A	19-02-1998
			CA	2212900 A	16-02-1998
			JP	10087772 A	07-04-1998

EP 0789017	A	13-08-1997	DE	19603245 A	31-07-1997
			CA	2196027 A	31-07-1997
			JP	9208563 A	12-08-1997
			US	5750629 A	12-05-1998

US 4474934	A	02-10-1984	JP	58096658 A	08-06-1983
			CA	1192699 A	27-08-1985
			DE	3271689 D	17-07-1986
			EP	0081713 A	22-06-1983

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)